

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

1/5/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010724680 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1996-221635/199622  
Related WPI Acc No: 2000-021729  
XRPX Acc No: N96-186069

Heating method for catalytic converter for minimising emission in  
internal combustion engine - introducing mixt. of hydrogen@ and air onto  
catalytic monolith in exhaust line to cause spontaneous combustion of  
hydrogen to pre-heat converter

Patent Assignee: UNIV TEXAS A & M SYSTEM (TEXA ); APPLEBY A J (APPL-I)

Inventor: APPLEBY A J; APPLEBY A J B

Number of Countries: 065 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9611330	A1	19960418	WO 95US12912	A	19951006	199622 B
AU 9539508	A	19960502	AU 9539508	A	19951006	199632
EP 784741	A1	19970723	EP 95937383	A	19951006	199734
			WO 95US12912	A	19951006	
KR 97704954	A	19970906	WO 95US12912	A	19951006	199839
			KR 97700828	A	19970206	
US 5813222	A	19980929	US 94320171	A	19941007	199846
JP 11501378	W	19990202	WO 95US12912	A	19951006	199915
			JP 96512666	A	19951006	
EP 784741	B1	20000614	EP 95937383	A	19951006	200033
			WO 95US12912	A	19951006	
DE 69517531	E	20000720	DE 617531	A	19951006	200041
			EP 95937383	A	19951006	
			WO 95US12912	A	19951006	

Priority Applications (No Type Date): US 94320171 A 19941007

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 2246218; DE 4103668; DE 4420715; FR 2387357;  
JP 4318214; JP 6033748; US 3311097; US 3779014; US 4332219; US 4763610

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9611330 A1 E 26 F01N-003/20

Designated States (National): AM AT AU BB BG BR BY CA CH CN CZ DE DK EE  
ES FI GB GE HU IS JP KE KG KP KR KZ LK LR LT LU LV MD MG MN MW MX NO NZ  
PL PT RO RU SD SE SG SI SK TJ TM TT UA UG US UZ VN

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT KE LU MC  
MW NL OA PT SD SE SZ UG

AU 9539508 A F01N-003/20 Based on patent WO 9611330

EP 784741 A1 E F01N-003/20 Based on patent WO 9611330

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

KR 97704954 A F01N-003/20 Based on patent WO 9611330

US 5813222 A F01N-003/20

JP 11501378 W 43 F01N-003/20 Based on patent WO 9611330

EP 784741 B1 E F01N-003/20 Based on patent WO 9611330

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

DE 69517531 E F01N-003/20 Based on patent EP 784741

Based on patent WO 9611330

Abstract (Basic): WO 9611330 A

The method of heating a catalyst from a cold condition to light-off  
involves introducing a gas conditioning agent and a source of oxygen to  
the catalyst to induce spontaneous exothermic combustion of the agent  
by the catalyst. The conditioning agent is hydrogen which is stored in  
a vessel, and which is purified by electrolysis water.

ADVANTAGE - Reduces ineffective catalytic action immediately after  
cold engine start.

Dwg.1/7

Title Terms: HEAT; METHOD; CATALYST; CONVERTER; MINIMISE; EMIT; INTERNAL;  
COMBUST; ENGINE; INTRODUCING; MIXTURE; HYDROGEN; AIR; CATALYST;  
MONOLITHIC; EXHAUST; LINE; CAUSE; SPONTANEOUS; COMBUST; HYDROGEN; PRE;

HEAT; CONVERTER

Derwent Class: Q51; Q53; X22

International Patent Class (Main): F01N-003/20

International Patent Class (Additional): F02M-025/12

File Segment: EPI; EngPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-501378

(43) 公表日 平成11年(1999)2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

F 0 1 N 3/20

識別記号

F I

F 0 1 N 3/20

D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願平8-512666  
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)10月6日  
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)4月7日  
 (86) 国際出願番号 PCT/US95/12912  
 (87) 国際公開番号 WO96/11330  
 (87) 国際公開日 平成8年(1996)4月18日  
 (31) 優先権主張番号 08/320, 171  
 (32) 優先日 1994年10月7日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

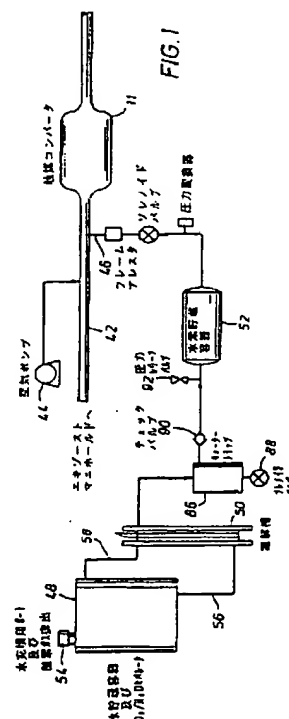
(71) 出願人 テキサス・エイ・アンド・エム・ユニヴァーシティー・システム  
 アメリカ合衆国 77843-3369 テキサス,  
 カレッジ・ステーション, ワイゼンバイカー  
 310, テクノロジー・ライセンシング・オフィス (番地なし)  
 (72) 発明者 アプリビー, アンソニー・ジョン  
 アメリカ合衆国 77802 テキサス, プライア  
 ン, プライアー・クリーク・コート  
 2810  
 (74) 代理人 弁理士 岡田 英彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒コンバータを加熱してエミッションを低減するための方法及び装置

## (57) 【要約】

水素と空気の混合物が、冷えた状態の内燃エンジンのエキゾーストライン中の触媒コンバータの触媒モノリスの前面へ導入されるようになっている。水素は自然燃焼し、触媒コンバータを予備加熱する。触媒コンバータを予備加熱することによって、内燃エンジンの望ましくないエミッションをなくす上で触媒コンバータの効率が著しく向上する。水素は、このシステムを用いて自動車上で製造されることが好ましい。水素供給源は、ガソリンがないときの始動において内燃エンジンへ連結されてエンジンによって燃焼され、許容不能なエミッションの発生を最小限に抑えるとともに、触媒を励起温度にまで導いていく。



## 【特許請求の範囲】

1. 冷えた状態から炭素含有化合物に対する励起温度まで触媒を加熱する方法であって、

触媒に反応性有機ガスあるいは一酸化炭素を導入するまえに、ガス状の水素と酸素を触媒に導入して触媒によって水素と酸素を自然発熱化合させる段階を有する方法。

2. 水素を導入する段階のまえに、ガス状の水素を水素貯蔵容器の中に貯蔵する段階をさらに有する請求項1記載の方法。

3. 水素を貯蔵する段階において貯蔵される水素を発生するために、水を電気分解する段階をさらに有する請求項2記載の方法。

4. 電気分解する段階において発生された水素を、水素から水などの不純物を除去することによって精製する段階をさらに有する請求項3記載の方法。

5. 酸素の供給源が空気である請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

6. 電気分解する段階が、内燃エンジンによって駆動される自動車上で実施される請求項3記載の方法。

7. 電気分解する段階のための電力が、エンジンによって駆動される交流発電機から電力を供給されるAC/DCコンバータから提供される請求項6記載の方法。

8. 触媒コンバータの中の触媒をコールドスタート状態から熱的にコンディショニングする装置であって、

a. ある量のコンディショニング剤を貯蔵するためのコンディショニング剤貯蔵容器と、

b. コンディショニング剤貯蔵容器を触媒コンバータへ連結する導管と、

c. 反応性有機ガスあるいは一酸化炭素を触媒へ導入するまえに、触媒コンバータが炭素含有化合物に対する励起温度に達するまでコンディショニング剤を触媒コンバータへ導入する装置と、

を有する装置。

9. エキゾーストラインとエキゾーストライン中に設けられた触媒コンバータ

とを有する内燃エンジンからのコールドスタートエミッションを低減するためのシステムであって、

a. ある量の水素を貯蔵するための水素貯蔵容器と、  
b. 水素貯蔵容器をエキゾーストラインへ連結する流路と、  
を有し、反応性ガスあるいは一酸化炭素を導入するまえに、触媒コンバータが炭素含有化合物に対する励起温度に達するまで流路が水素を触媒コンバータへ導くようになっているシステム。

10. a. 水の供給源と、  
b. 水供給源へ連結されていて電気分解によって水素を発生する電解槽と、  
c. 電解槽において発生された水素をコンディショニング剤貯蔵容器の中へ導く流路と、  
をさらに有する請求項8又は請求項9項記載の装置。

11. 電解槽が複数のセルを有する請求項10記載の装置。

12. 水供給源が自動車のフロントガラスのウォッシャ液貯蔵容器である請求項10又は請求項11記載の装置。

13. 内燃エンジンによって駆動されてAC電力を発生する交流発電機と、この交流発電機へ電氣的に連結されていて電解槽へDC電力を供給するAC/DC

コンバータとが設けられている請求項10～請求項12のいずれか1項記載の装置。

14. 流路中に水素の精製装置が設けられている請求項8～請求項13のいずれか1項記載の装置。

15. 水素の精製装置が、水素によって運ばれる水を除去するためのウォーターラップと、水素と一しょに存在する汚染酸素を除去するための酸素エリミネータとを有している請求項14記載の装置。

16. エキゾーストラインへ接続された空気供給源が設けられている請求項9～請求項15のいずれか1項記載の装置。

17. 燃料及び空気のインテークと、燃焼チャンバと、触媒コンバータを有するエキゾーストとを有する内燃エンジンに対する補助システムであって、

a. 水素貯蔵容器と、  
b. 水素貯蔵容器とエンジンとの間に設けられた制御バルブと、  
c. 制御バルブへ連結された内燃エンジンイグニッションコントロールと、  
を有し、制御バルブが、制御バルブが開いているときに水素をエンジンへ選択的に供給し、エンジン始動のときにイグニッションコントロールが予め決められた時間にわたって制御バルブを開くことによって、エンジンに炭化水素あるいは酸化された炭化水素燃料が導入されるまへは、触媒コンバータが炭素含有化合物に対する励起温度に達するまでエンジンが水素によって始動されるようにしているシステム。

18. 制御バルブがエンジンのインテークと連通している請求項17記載のシステム。

19. 制御バルブがエンジンのシリンダと連通している請求項17記載のシステム。

20. エキゾーストラインとエキゾーストライン中に設けられた触媒コンバータとを有する内燃エンジンからのコールドスタートエミッションを低減するためのシステムであって、

a. 請求項8～16のいずれか1項記載の装置と、  
b. エキゾーストラインへ接続された酸素供給源と、  
c. コンディショニング剤貯蔵容器からエンジンへ連結された制御可能なポートと、  
を有し、エンジンが燃料及び空気のインテークと燃焼シリンダとを有し、流路がコンディショニング剤貯蔵容器をエキゾーストラインを介して触媒コンバータへ連結していてコンディショニング剤を触媒コンバータの中へ導くようになっており、エンジン始動のときにある制御時間にわたって貯蔵容器からのコンディショニング剤がエンジンへ向けられるシステム。

21. 請求項8～16のいずれか1項記載の装置又は請求項17～20のいずれか1項記載のシステムであって、触媒コンバータが、

a. 第1の触媒材料から形成されるとともにインレット前面を有するモノリス

と、

b. インレット前面の上に設けられた層と、  
を有し、層が水素と酸素が存在するときに第1の触媒材料よりもより急速に加熱する第2の触媒材料から形成されているような装置又はシステム。

22. 削除

23. 冷えた状態から炭素含有化合物に対する励起温度まで内燃エンジンのエキゾーストシステム中の触媒を加熱する方法であって、

内燃エンジンの始動のときに、ガス状の水素と酸素を触媒に導入して触媒によって水素と酸素を自然発熱結合させる段階を有する方法。

24. 水素を導入する段階のまえに、ガス状の水素を水素貯蔵容器の中に貯蔵する段階をさらに有する請求項23記載の方法。

25. 水素貯蔵容器の中に、水素吸蔵合金を利用して金属水素化物として水素を貯蔵する段階が設けられている請求項23記載の方法。

26. 水素を貯蔵する段階において貯蔵される水素を発生するために、水を電気分解する段階をさらに有する請求項24記載の方法。

27. 酸素を導入する段階のまえに、ガス状の酸素を酸素貯蔵容器の中に貯蔵する段階をさらに有する請求項23記載の方法。

28. 酸素を貯蔵する段階において貯蔵される酸素を発生するために、水を電気分解する段階をさらに有する請求項27記載の方法。

29. 電気分解する段階において発生された水素を、水素から水などの不純物を除去することによって精製する段階をさらに有する請求項26記載の方法。

30. 酸素の供給源が空気である請求項23記載の方法。

31. 酸素供給源が、自動車上で電気分解によって発生される酸素からなっている請求項23記載の方法。

32. 電気分解する段階が、内燃エンジンによって駆動される自動車上で実施される請求項26記載の方法。

33. 電気分解する段階のための電力が、エンジンによって駆動される交流発電機から電力を供給されるAC/DCコンバータから提供される請求項32記載



の方法。

34. 冷えた状態から炭素含有化合物に対する励起温度まで内燃エンジンのエキゾーストシステム中の触媒を加熱する方法であって、

内燃エンジンの始動のあとに、ガス状の水素と酸素を触媒の表面に導入して触媒によって水素と酸素を自然発熱結合させる段階を有する方法。

35. 触媒がプラチナ又はパラジウムを含んでいる請求項34記載の方法。

36. 水素を導入する段階のまえに、ガス状の水素を水素貯蔵容器の中に貯蔵する段階が設けられている請求項34記載の方法。

37. 水素を貯蔵する段階において貯蔵される水素を発生するために、水を電気分解する段階をさらに有する請求項36記載の方法。

38. 電気分解する段階において発生された水素を、水素から水などの不純物を除去することによって精製する段階をさらに有する請求項37記載の方法。

39. 酸素の供給源が空気である請求項34のいずれか1項記載の方法。

40. 酸素供給源が、自動車上で電気分解によって発生される酸素からなっている請求項34記載の方法。

41. 電気分解する段階が、内燃エンジンによって駆動される自動車上で実施される請求項37記載の方法。

42. 電気分解する段階のための電力が、エンジンによって駆動される交流発電機から電力を供給されるAC/DCコンバータから提供される請求項41記載の方法。

43. 内燃エンジンのエキゾーストシステム中の触媒コンバータの中の触媒をコールドスタート状態から熱的にコンディショニングする装置であって、

a. ある量のコンディショニング剤を貯蔵するためのコンディショニング剤貯蔵容器と、

b. コンディショニング剤貯蔵容器を触媒コンバータへ連結する導管と、

c. 触媒コンバータが炭素含有化合物の励起温度に達しこの励起温度を維持するまで、内燃エンジンの始動のときにコンディショニング剤を触媒コンバータへ導入する装置と、

を有する装置。

44. 内燃エンジンのエキゾーストシステム中の触媒コンバータの中の触媒をコールドスタート状態から熱的にコンディショニングする装置であって、

a. ある量のコンディショニング剤を貯蔵するためのコンディショニング剤貯蔵容器と、

b. コンディショニング剤貯蔵容器を触媒コンバータへ連結する導管と、

c. 触媒コンバータが炭素含有化合物の励起温度に達しこの励起温度を維持するまで、内燃エンジンの始動のあとにコンディショニング剤を触媒コンバータへ導入する装置と、

を有する装置。

45. エキゾーストラインとエキゾーストライン中に設けられた触媒コンバータとを有する内燃エンジンからのコールドスタートエミッションを低減するためのシステムであって、

a. ある量の水素を貯蔵するための水素貯蔵容器と、

b. 水素貯蔵容器をエキゾーストラインへ連結する流路と、

を有し、触媒コンバータが炭素含有化合物の励起温度に達しこの励起温度を維持するまで、内燃エンジンの始動のときに、流路が水素を触媒コンバータへ導くようになっているシステム。

46. エキゾーストラインとエキゾーストライン中に設けられた触媒コンバータとを有する内燃エンジンからのコールドスタートエミッションを低減するためのシステムであって、

a. ある量の水素を貯蔵するための水素貯蔵容器と、

b. 水素貯蔵容器をエキゾーストラインへ連結する流路と、

を有し、触媒コンバータが炭素含有化合物の励起温度に達しこの励起温度を維持するまで、内燃エンジンの始動のあとに、流路が水素を触媒コンバータへ導くようになっているシステム。

47. 燃料及び空気のインテークと、燃焼チャンバと、触媒コンバータを有するエキゾーストラインとを有する内燃エンジン用の補助システムであって、

- a. 水素貯蔵容器と、
- b. 水素貯蔵容器とエンジンとの間に設けられた第1の制御バルブと、
- c. 水素貯蔵容器とエキゾーストとの間に設けられた第2の制御バルブと、
- d. 第2の制御バルブへ連結された内燃エンジンイグニッションコントロールと、

e. コンディショニング剤コントロールと、

を有し、第1の制御バルブが、制御バルブが開いているときに水素をエンジンへ選択的に供給し、エンジン始動のときにイグニッションコントロールが予め決められた時間にわたって制御バルブを開くことによってエンジンが水素で始動されるようにし、触媒コンバータが炭素含有化合物に対する励起温度に達するまで、コンディショニング剤コントロールが触媒コンバータへコンディショニング剤を導入するようになっているシステム。

48. a. 酸素貯蔵容器と、

b. 触媒コンバータへのコンディショニング剤の導入と同時に、酸素貯蔵容器からの酸素を触媒コンバータへ導入する装置と、  
をさらに有する請求項47記載のシステム。

49. 水を電気分解する段階において、電解槽によって電気化学的に圧縮された水素が発生される請求項3記載の方法。

50. 酸素を導入する段階のまえに、ガス状の酸素を酸素貯蔵容器の中に貯蔵する段階をさらに有する請求項1記載の方法。

51. 水を電気分解することによって、酸素を貯蔵する段階において貯蔵される酸素を発生させる段階をさらに有する請求項50記載の方法。

52. 電気分解する段階において発生された酸素を、酸素から水などの不純物を除去することによって精製する段階をさらに有する請求項51記載の方法。

53. 水を電気分解する段階において、電解槽によって電気化学的に圧縮された酸素が生成される請求項51記載の方法。

54. 酸素を導入する段階において導入する酸素を貯蔵する段階が設けられている請求項1記載の方法。

55. エキゾーストラインとエキゾーストライン中に設けられた触媒コンバータとを有する内燃エンジンからのコールドスタートエミッションを低減するためのシステムであって、

- a. ある量の水素を貯蔵するための水素貯蔵容器と、
- b. ある量の酸素を貯蔵するための酸素貯蔵容器と、
- c. 反応性ガスあるいは一酸化炭素を導入するまえに、触媒コンバータが炭素含有化合物の励起温度に達するまで水素貯蔵容器をエキゾーストラインへ連結して水素を触媒コンバータへ導く第1の流路と、
- d. 酸素貯蔵容器をエキゾーストラインへ連結して、段階cの水素とって触媒コンバータの中へ酸素を導く第2の流路と、

を有するシステム。

56. a. 水の供給源と、
- b. この水供給源へ連結されていて水素と酸素を電気分解によって発生する電解槽と、
- c. 電解槽によって発生された水素を貯蔵するための水素貯蔵容器と、
- d. 電解槽によって発生された酸素を貯蔵するための酸素貯蔵容器と、
- e. 水素貯蔵容器からの水素と、酸素貯蔵容器からの酸素を、エキゾーストラインの中へ導くための装置と、

を有する請求項55記載のシステム。

57. 酸素貯蔵容器へ連結された酸素精製装置を有する請求項56記載のシステム。

58. 酸素精製装置が、酸素によって運ばれる水を除去するためのウォータートラップを有している請求項57記載のシステム。

59. a. 酸素貯蔵容器と、
- b. 水素貯蔵容器及び酸素貯蔵容器へ連結されていて、水素貯蔵容器へ充填するための水素と酸素貯蔵容器へ充填するための酸素とを発生する電解槽と、
- を有する請求項16記載のシステム。

60. 第1及び第2の少なくとも一方の触媒材料がプラチナとパラジウムを含

んでいる請求項21記載のシステム。

61. 水供給源が、水が混合可能な不凍液を含んでいる請求項10記載のシステム。

**【発明の詳細な説明】**

触媒コンバータを加熱してエミッションを低減するための方法及び装置

この発明は内燃エンジンからのエミッション（放出物）を低減するための触媒に関する。さらに詳しくは、この発明は触媒の中に導入された水素を自然発火(spontaneous combustion)させることによって触媒を加熱する方法及び装置に関する。また、この発明は冷却状態から励起(light-off)状態まで触媒を加熱する方法に関するものであり、この方法はガス状のコンディショニング剤(conditioning agent)と酸素源を触媒中に導入して触媒によってコンディショニング剤を自然発熱発火させる段階を有している。さらに詳しくは、この発明は自動車など、内燃エンジンによって駆動される車における三元(three-way)あるいは二元(two-way)の標準的なモノリス状触媒を予備加熱するときのコンディショニングに関する。

内燃エンジンを動作させることによって発生する望ましくないエミッションの制御と抑制は、世界中のほとんどの国の政府のエミッションの許容レベルに関する規制のために、エンジン設計者や自動車の製造業者にとっては大きな関心事である。触媒コンバータを備えた内燃エンジンが発生する許容不能なエミッションすなわち汚染物質の80%以上は、コールドスタート(cold start)動作のときのものである。これらの汚染物質はその大部分が冷えた状態でのエンジン始動のあとの1分から3分の間に排出される。なぜなら、この時間は触媒が効率のよい動作温度に達するまでに必要とされる時間だからである。従って、エンジンの排出物(exhaust)は触媒コンバータを通過するけれども、この排出物によって触媒コンバータがエンジン始動からその動作範囲まで加熱されるまでは、排出物はこの時間の間には少ししか触媒作用を受けない。

内燃エンジンの排出物に対する政府の排出規制を満足させるために、エンジンの排出物流の中に触媒コンバータが設置される。コンバータは、一般に三元触媒コンバータ(TWC)のモノリス状触媒などの適当な触媒を収容しているキャニスタを有している。触媒は、燃料がエンジンのシリンダ内において酸素でほぼ化学量論的に燃焼された後、炭化水素("HC")、それらの部分的に酸化によつ

て生成されアルデヒド等の誘導体、及び一酸化炭素（"CO"）を含んだ排出流中の望ましくない未燃焼成分を酸素処理すると同時に、窒素酸化物（"NO<sub>x</sub>"）を還元する。排出ガスはモノリス状触媒の中に通され、燃焼しないHCとCOの酸素処理と、排出物中のNO<sub>x</sub>の還元を完了して、これら許容不能なエミッションを許容可能なエミッションに変換する。未燃焼炭化水素や一酸化炭素などを含む排出流中の許容不能ないくつかのエミッションは、それらを破壊する酸化反応を必要とする。この反応によって、これらのエミッションは対応する酸化物、例えば水や二酸化炭素になる。一方において、NO<sub>x</sub>は還元反応を行ってN<sub>2</sub>やO<sub>2</sub>を発生させる必要がある。実際、この反応によって発生するO<sub>2</sub>は、排出物中のHCやCOの酸化に寄与する。

今日では、TWC触媒は希薄(lean)及び濃厚(rich)の燃料／空気条件の両方における特定の動作範囲と、特定の動作温度範囲で効率がよいように調製及び設計されている。こうした微粒子状の触媒成分によれば、HCやCO、NO<sub>x</sub>の最適な変換が可能になる。触媒コンバータによる排出流のこの浄化は排出ガスの温度に依存し、触媒コンバータは一般に300℃以上の高温において最適な作用を行う。排出物の放出が始まる（すなわち"コールドスタート"の）ときから、基板が十分に加熱されて触媒が効率よく作用するまでの時間間隔は、一般に励起(light-off)時間と呼ばれる。励起温度は、エンジンからのエミッションが触媒を通過するときにエミッションの50%が変換されるような温度として一般に定義されている。

触媒コンバータを加熱する従来の方法は、エンジンからの高温の排出ガスと接触させることによって触媒を加熱するものである。この加熱は、触媒で生じる酸化反応の発熱といっしょになって触媒を励起温度にまで上げる。しかし、励起温度が達成されるまでは、触媒の中を通過する排出ガスはあまり変化しない。また、エンジンがコールドスタート温度から加熱するにつれて、エンジン排出物の成分は変化する。そして、触媒は、通常の高温度のエンジン動作温度における排出流の成分に対して最適な作用を行うように設計されている。

コールドスタートと触媒コンバータの励起との間の時間を短くしたりなくした

りする試みがこれまでにいくつかなされてきた。今日の方法は、以下の方法の一つあるいは複数を利用している。すなわち、排出ガス及び／あるいは触媒コンバータ自身の電氣的加熱、断熱、触媒コンバータのマルチチャンバ構造、及び／あるいは触媒コンバータをエンジンに隣接するように設置して加熱する方法を利用している。これらの方法はすべて欠点と限界を有している。

触媒コンバータをエンジンにほぼ隣接させて設置するのは、触媒が過熱し、その結果、過剰な熱のために触媒の劣化が加速されるために実現は困難である。断熱も、特に最大動作温度範囲で動作させるときには、同じ問題のために用いることができない。

触媒コンバータの電氣的加熱（"EHC"）はモノリス状触媒の予備加熱を行うために提案されている一般的な方法である。しかし、装置とプロセスにおける制約が、この方法の有用性に影響している。電氣的な予備加熱の主要な制約は、ヒータが必要とする電気エネルギーである。一般的なカーバッテリーは電力供給を行う現実的な電源ではない。なぜなら、必要な時間における自動車バッテリーへの電気負荷は定格バッテリー出力を越えているからである。いずれにせよ、一般的な12ボルトの自動車バッテリーに負荷が加わるとバッテリーの寿命を短くする。また、自動車の運転手がイグニッションスイッチを"オン"にする時間と、ヒータが触媒を励起温度にまでする時間との間にはある程度の遅れがある。

一般に、始動から励起までの間では、排出流は酸素が欠乏している。触媒は触媒反応を完了するのに酸素を必要とするため、触媒の上に補助空気を吹き込まなければならない。酸素欠乏を補うために補助空気を流しているときでも、酸素過剰を避けるために補助空気の流れを厳密に制御する必要がある。酸素が過剰になると、触媒コンバータは $\text{NO}_x$ の還元効率が低下する。しかし、エンジンが冷えているときには、 $\text{NO}_x$ 許容不能なエミッションのほんの僅かな部分を成すに過ぎない。処理しなければならないエミッションの大部分はHCやCOなどからなっている。

バッテリー駆動の電気加熱に替わるものとして用いられてきた別の方法は、自動車のバッテリーから直接に電力を供給するのではなく、交流発電機から直接供給することによって電源への負担を軽減することである。交流発電機によって駆動さ



れる電気加熱触媒（"APEHC"）でもなおEHC始動シナリオ(scenario)に対処するために、バッテリーの能力は5から10%の増加が必要になる。APEHCシステムを用いる場合でさえ、バッテリーの能力には不安がある。なぜなら、長い時間にわたって、すなわち25～30秒以上にわたって電気加熱が必要だからである。また、APEHCシステムにおいて必要とされる交流発電機の出力を最大にするには、複雑なスイッチング機構を必要とし、加熱のときに3,000～4,500 rpm の可変(altered)交流発電機速度を必要とし、交流発電機が大きくならざるを得ない。

触媒コンバータのマルチチャンバ構造は、一般に二つの理論の一方に従っている。一つのマルチチャンバ構造においては、"スタータ触媒"として知られている少量の触媒が主触媒の上流に配置されている。この"スタータ触媒"は一般にエキゾーストマニホールドにより近接している。こうした配置と、その寸法が小さいために熱容量が小さいことが組み合わさって、触媒は単一の触媒よりもずっと急速に加熱される。しかし、排出流中のスタータ触媒は大きな背圧を生じ、それによってエンジン全体の効率を低下させエンジン出力を奪うため、この構造も一般には受け入れられない。

排出流の中にマルチチャンバを形成する別の方法では、コールドスタート条件のときにのみ使用される低温特性を有する第1の触媒を設けている。そして、触媒の温度範囲が選択された高温レベルにまで上昇したあとは、排出ガス流は従来の触媒コンバータ構造へ通すようにスイッチングされる。この方法の変形は、コールドスタートのすべてのエミッションを別の吸収剤（ゼオライトや金網タイプの物質など）に通し、そこで許容不能なエミッションを捕捉し、あとで排出流に戻す方法である。しかし、流れを吸収剤の方へ向けるために使用するスイッチング機構が複雑であること、吸収剤の寸法やスペースに関する要件、及び吸収剤から排出流の中へ許容不能なエミッションを戻すことの非実現性のために、この方法は実際的ではない。

最後に、ある方法では、コールドスタート条件においてエンジンを過度に濃厚な状態にし、その結果生じる極度濃厚(super-rich)混合物に点火して触媒を直接に加熱している。この方法はまったく信頼性に欠けることがわかっており、エン

ジンや触媒の寿命が短くなるなどの他の重大な欠点も有している。

今日まで、上述した固有の欠点を持たず、触媒コンバータをほぼ瞬時に加熱することのできる触媒コンバータ加熱システムは存在していない。

従って、エンジンのコールドスタート直後の効率の悪い触媒作用を低減するための改善された触媒コンバータシステムが依然として要求されている。こうしたシステムは簡単なものでなければならず、またエンジンや触媒コンバータ、自動車のバッテリー部品の定格寿命を短くするようなものであってはならない。

#### [発明の概要]

従って、この発明は、触媒が存在する状態で自然発火させて触媒をできる限り短い時間でその動作範囲まで加熱するガスを使用することによって、内燃エンジンからの望ましくないエミッションを低減する方法及び装置を提供している。ある実施例においては、流れが制御された水素と、空気などの酸素供給源とを、好ましくはエンジンマニホールドと触媒コンバータとの間の箇所で排出流の中に供給することによって触媒を加熱している。触媒が存在する状態で水素は酸素で燃焼し、水を発生する。発熱を伴うこの燃焼によって、触媒のところで局所的に加熱が行われ、触媒材料の温度が上昇する。

水素は車に搭載された電解槽(electrolyzer)から供給されることが好ましい。この電解槽には自動車の交流発電機からAC/DCコンバータを介してDC電力が供給される。この電解槽は水から水素と酸素を発生する。こうして発生された酸素は排気され、一方、水素はエンジンの非冷却動作のときに蓄積され、エンジン始動のときや冷却動作条件のときに解放される。十分な量の水素がL a N i<sub>5</sub>やF e T iなどの水素化物の形で蓄積されるか、あるいは圧力タンクなどの容器の中に蓄積されて、数回のスタートを行うための水素が提供される。水の供給源は蒸留水である。しかし、フロントガラスのウォッシャ液を使うことによって別途、水の貯蔵装置を用意する必要性をなくしてもよい。

触媒コンバータの設計を行っている当該分野の技術者にとっては、いくつかのモノリス組成物は他のものよりもより迅速にかつ容易に励起温度に達することはよく認識されていることである。従って、この発明は水素に対してより反応性を有し、従って水素の自然発火によってより急速に加熱が行われる材料からなる薄

い層あるいはフィルムを付着させることによって励起温度までもっていくのが困難な触媒に適用されたときに特に利点がある。こうした層あるいはフィルムは、設計上の必要性に応じて、低速加熱(slow-heating)モノリスの前面へ付けられるか、あるいはコンバータ全体に設けられる。付けられた触媒の急速な発熱性加熱によって、通常の効率のよい触媒作用が行われる温度にまで構造全体が急速に加熱される。

この発明の別の実施例においては、蓄積されている水素の一部が自動車の燃料噴射システムへ供給され、コールドスタートを助けるようになっている。これによって、メタノール、エタノール、低リード蒸気圧(low Reid vapor pressure)ガソリンなどの蒸気圧の低い燃料においてさえも、エンジンの瞬時点火が可能になる。

〔図面の簡単な説明〕

この発明の上述した特徴及び利点や、その他の特徴及び利点は、添付されている図面を参照しつつ以下の説明を読めば明らかになる。

図1は、触媒コンバータを加熱するためのこの発明の装置の略図である。

図2は、この発明において使用されている電解槽の実施の形態を示す分解図である。

図3は、この発明のシステムにおける水素の捕捉と処理の詳細を示す略図である。

図4は、この発明に従って機能するシステムの理想的なパラメータの決定を助けるテスト配置を示す図である。

図5は、触媒コンバータのモノリスの略図であり、軸方向への空気及び水素の流れを示している。

図5A、5B、5C、5Dは、ガス流中の水素のいくつかの異なる濃度に対して、触媒コンバータの温度の時間変化を軸方向に沿ってプロットしたグラフである。

図6は、モノリスの大きい方の半径方向に沿って温度を測定するための触媒コンバータモノリスを示す略図である。

図6A、6B、6C、6Dは、ガス流中の水素のいくつかの異なる濃度に対し

て、触媒コンバータの温度の時間変化を大きい方の半径方向に沿ってプロットしたグラフである。

図7は、この発明による装置の略図であり、内燃エンジンのコールドスタートを助けるために水素の燃焼を行うシステムを示している。

〔好ましい実施例の詳細な説明〕

この発明は内燃エンジンから排出される許容不能なエミッションの、水やその他の許容可能なエミッションへの転換を改善するために、触媒を熱的にコンディショニングする方法及び装置を提供している。

まず、図4を参照する。この図はエミッションの反応を触媒で改善するコンディショニングシステム10の一般的な構造を示している。システム10は、触媒コンバータ11と、計量される水素の供給源13と、計量される空気の供給源14とを有している。それに加えて、触媒コンバータの半径方向及び軸方向に沿ったいくつかの箇所の一つあるいは複数の熱電対11aが敷設されている。これらの熱電対は、触媒の温度を時間の関数として記録することのできるデータローガー12へ接続されている。図4のシステム10はこの発明の有効性を示す上で、また水素や空気の流量あるいはその他のシステムパラメータの最適値を決定するのに特に有用である。

供給源13、14からの水素及び空気の流れは、バルブあるいはレギュレータ15、16によってそれぞれ制御されている。空気の供給を制御するレギュレータ16は、空気の流量を測定するロタメータ（流量計）17へ接続されていることが好ましい。計量された空気は次に混合チャンバ20へ流れる。バルブあるいはレギュレータ15によって制御され、コントローラ19と協働する電氣的に制御される質量流量コントローラ18によって調節される水素の流れも、混合チャンバ20へ供給される。

混合チャンバ20の中において水素と空気は完全に混合され、三方バルブ21へ通される。三方バルブ21は、水素と空気の混合物をアウトレット23を介して周囲環境へ直接的に迂回させるか、導管22へ迂回させている。導管22に迂回される場合、水素と空気の混合物はこの導管22を通じて触媒コンバータ11の中へ導かれる。この構造によれば、触媒コンバータへの水素と空気の流れを広

い範囲で変化させて、この発明を実現するための適切な水素／空気比率を決定することが可能である。

図5は、この発明を用いてコンディショニングされる触媒コンバータ11中の触媒コンバータのモノリス30を示している。矢印40は、導管22の中を流れ、中心軸37に沿ってモノリス30と接触する空気及び水素の流れを表している。熱電対プローブ31a, 31b, 31c, 31d, 31eは、図4において参照番号11aで表されている熱電対の位置を表している。これらの熱電対は、触媒コンバータの軸方向すなわち流れ方向に沿った温度を測定するためのものである。

図6はモノリス30内における複数の熱電対プローブ33a, 33b, 33cの半径方向の分布を示している。熱電対プローブ31a～31e, 33a～33cの分布によって決まる様々に変化するパラメータに対していくつかの結果が以下にリストアップされている。

図5A～5Dは、図5に示されているように分布している熱電対によって検出される温度分布のテスト結果を、いくつかの水素濃度に対して示している。同様に、図6A～6Dは、図6に示されているように分布している熱電対によって検出される温度分布のテスト結果を、同じ水素濃度に対して示している。これらのプロットは触媒コンバータのモノリスの前面上を加熱する効率を明瞭に示しており、当該分野の技術者が特定の応用における最適な流体流量を選択するときの助けになろう。

図1はこの発明のシステム全体を示している。図示されているように、このシステムにおいては、触媒コンバータ11は自動車のエキゾーストマニホールドからのエキゾーストライン42の中に配置されている。エキゾーストライン42には、空気ポンプ44からの空気と、水素インレットライン46からの水素が供給される。空気ポンプは、適当な圧力及び体積流量でエキゾーストラインの中に空気を注入して理想的な空気／水素比率の混合物を実現するためのレシーバ(receiver)などの任意の適当な空気供給源でよい。

図1のシステムの水素供給源部分は、この発明の別の特徴を提供している。システムの主要な部材には、貯蔵容器48と、電解槽50と、水素貯蔵シリンダ5

2が含まれる。図1に示されているように、電解槽50は積み重ねられた複数の同一のセル(cell)51を有していることが好ましい。貯蔵容器48は水貯蔵容器として、及び酸素及び水とに対するセパレータとして機能する。ある実施の形態においては、貯蔵容器48は自動車のフロントガラスのウォッシュ液の貯蔵容器である。ポート54によって水を貯蔵容器の中へ導入できるようになっている。ポート54は酸素を大気中へ排気する作用も行う。水は重力排水(gravity drain)によって流れるか、あるいはトルインライン56を介して貯蔵容器48から電解槽50まで圧送される。電解槽が水素と酸素を発生すると、酸素とそれによって運ばれる水はリターンライン58を介して貯蔵容器48まで自然に流れて戻される。

水素供給源の次の主要部材は、図2に詳しく示されている電解槽50である。電解槽50に関する以下の説明において、“好ましい”という言葉で表されている構造の材料は、この発明が意図する目的に対してうまく作用することを証明するために試験装置に実際に使われている材料である。この発明の市販モデルにおいては、可能であればチタンのかわりにカーボンスチールを、また可能な場合には熱や応力がそうした材料の使用を許せばポリプロピレンなどのプラスチックなどのより安価な材料が使用されるであろう。

電解槽50は、ここではプロトン交換膜(PEM)の電解槽50である。プロトン交換膜それ自身はある種の物質と接触するこの環境においては腐食性を有することがわかっており、従って電解槽の構成材料は慎重に選択する必要がある。例えば、PEMはカーボンあるいはグラファイトとしか接触してはいけない。しかし、当該分野の技術者には、PEM自身や酸素電極触媒から離して発見された以下の議論に挙げられている材料と類似の材料は問題なく即座に使用可能なことがすぐにわかるであろう。例えば、グラファイトはある種の構造部材において選択される材料であるが、銅、アルミニウム、鉄などのように、腐食して酸素及び／あるいは水素電極触媒を劣化させるイオンを生成する可能性のあるいくつかの候補は選択されない。

図2に示されているように積み重ねて形成されたPEMからなる電解槽50は、一対のエンドプレート60、62を有している。エンドプレート60、62はチ

タンから形成されていることが好ましい。上側のエンドプレート60に隣接してアノードのセルフフレーム64が配置されている。セルフフレーム64は、デュポン(Due Pont)がザイマックス(Zymaxx)という商標名で販売されているカーボンファイバが充填されたテフロン(商標名)のシートであることが好ましい。セルフフレーム64は、アノード電気触媒として二酸化イリジウムと二酸化ルテニウム( $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ )を1:1のモル比で保持(retain)している。セルフフレーム64は反応剤(水)を供給し、及び/あるいは電気分解生成物(水素ガスあるいは酸素ガス)を除去するために複数の流体ポート66も有している。セルフフレーム64の下方にはエクスメット コーポレーション(Exmet Corp.)から入手可能なタイプのチタン製のエキスパンドメタル電流コレクタ(expanded titanium metal current collector)すなわち(フローフィールド(flow field))68が設けられている。アノード基板70は6.32cm(2.49") $\times$ 6.32cm(2.49") $\times$ 0.127cm(0.05")の寸法の多孔性チタンプレートであることが好ましい。アノード基板70の下方にはプロトン交換膜72が設けられている。プロトン交換膜72はデュポンのナフィオン117(Nafion 117, 商標名)のシートから切断され、固形の電解材料として作用し、175 $\mu\text{m}$ の厚みを有している。

図2は、必要なところに設置される恐らくいくつかのうちのひとつであるガスケット74を示している。ガスケット74は0.838mm(0.033")の厚みのフルオロシリコンシート(Viton)と、0.0127mm(0.005")の厚みの焼結されていないPTFEシートから打ち抜かれる。電解槽50はアノード基板70と類似したカソード基板76と、チタン製のエキスパンドメタル電流コレクタ68に類似したチタン製のエキスパンドメタル電流コレクタ78も有している。

最後に、PEMからなる電解槽50はカソードのセルフフレーム80を有している。セルフフレーム80は、アフトン プラスチックス(Afton Plastics)からKELEFの商標名で販売されているポリクロロトリフルオロエチレン(PECTFE)のシートから形成されている。カソードのセルフフレーム80は燃料セルガス拡散電極(fuel cell gas diffusion electrode)を保持している。この電極は、カソード電気触媒層として4.0 $\text{mg}/\text{cm}^2$ の白金ローディング(loading)を有している白金黒の上に保持されている大きな表面積のコロイド状白金を含んでいる。

図2に示されているように、PEM電解槽の様々な部材はいっしょに積み重ねられ、好ましくは16個の複数のタイロッド82で保持されている。次にステンレススチールチューブがチタンプレートの一つの上に設けられた四つのネジ付きポートへねじ込まれる。これらのポートは水のインレットポート56、酸素用のアウトレットポート58、水素用の一対のアウトレットポート84である。電気接触抵抗をできる限り小さくするために、チタンのエンドプレート60、62及びチタン製のエキスパンドメタル電流コレクタ68、78は金の薄いフィルムで電気メッキされている。

電解槽のカソードとアノードは特殊な構造を有している。水素を発生(evolution)させるためのカソード電極構造は、マサチューセッツ州、ナティック(Natick, Mass.)のE-T-E-Kから市販されている燃料セルガス拡散電極から作られている。この構造は、活性親水性電気触媒層に対する支持体として作用するカーボンクロスバックキング上の疎水性ガス拡散層を有している。この活性層はカーボンブラック(C上のPt60重量%)上に保持されていて $4.0\text{ mg/cm}^2$ の白金ローディングを有する大きな表面積のコロイド状白金( $\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ )を有している。 $40\text{ cm}^2$ の面積を有するカソード電極構造は、一片の予め洗浄されたナフィオン117のPEM材料の一方のサイドにホットプレスされる。ホットプレスは、 $200^\circ\text{C}$ まで温度を上げたホットプレスプレートの間で、60秒間、6,800 kg (15,000ポンド)の力を用いて行われた。

アノードの電気触媒層を形成するために、塩化イリジウムと塩化ルテニウムを1:1のモル比で約8 mlの濃塩酸の中で溶解させ、ほぼ乾燥するまで加熱する。その結果として得られる塩化物をイソプロパノールの中で溶解して、インク状のコーティングを作る。オハイオ州、シンシナティ(Cincinnati, Ohio)のアストロメット(Astro Met)から市販されている直径約 $0.127\text{ mm}$ ( $0.005''$ )の焼結チタン球から形成された約50%の有孔率を有する $1.27\text{ mm}$ ( $0.05''$ )の厚みの多孔性チタンプレートを60秒間、12%の $\text{HBF}_4$ 中でエッチングし、イソプロパノールですすぐ。次にこの基板をインク状の混合物でコーティングし、溶剤を約 $90^\circ\text{C}$ の低温で蒸発させる。コーティングと乾燥のプロセスを数回繰り返す。そのあと、電極を $400^\circ\text{C}$ の炉の中で10分間、周囲空気中で加熱する。コーテ



イングと乾燥と炉の処理をさらに2回繰り返す。ただし、繰り返しにおける加熱時間は10分ではなく、最終ベーキングとして2時間である。

ここで図1に戻る。貯蔵容器48と電解槽50に加えて、このシステムは水素貯蔵シリンダと種々の支持用部材を有している。これらの部材の中には、電解槽からの水素によって運ばれる水の大部分を無くするためのウォータートラップ86と、トラップを吹き飛ばす(blow out)ソレノイドバルブ88と、チェックバルブ90と、システムを過圧から保護するための圧力リリースバルブ92とが含まれる。図3は水素ガスの処理及び捕捉システムのさらに詳細と好ましい配置を示している。

前述したように、電解槽50は積み重ねられた構造のプロトン交換膜を有しており、発生した酸素は水供給源へ排気され、発生した水素は加圧下で蓄積することができる。動作させるまえに、図3のシステムは窒素などの不活性ガスでパージすることができる。安全のために、まずチェックバルブ90の下流においてパージガスインレット94に窒素ガスの供給ラインを取り付けることによってすべての空気をシステムから除去する。パージ動作のときには、金属水酸化物から形成されていることが好ましい容器あるいは水素貯蔵シリンダ52をクイックディスクコネクタ96で取り外す。この操作は、水素貯蔵シリンダ52とガスライン98の両方を効率よくシールし、パージガスを水素貯蔵シリンダ52から遠ざける。次にシステムの残りを、背圧レギュレータ100を介してパージガスインレット94からパージする。

システムに水素を充填するために、水素貯蔵シリンダ52と背圧レギュレータ100との間のニードルバルブ102を閉じる。電解槽によって発生された水素ガスを4段階のプロセスに通して処理して、貯蔵するまえに水素流からその中に含まれている水(液体あるいは蒸気)と酸素不純物を取り除く。第1のステップは、電解槽からくる水素ガス中に運ばれる少量の液体の水を取り除くことである。運ばれるこの水は、ウォータートラップ86によって圧力損失なく取り除くことができる。第2のステップは、凝縮コイル104の中で、水素ガス流を電解槽温度から周囲温度まで冷却する段階を含む。電解槽は一般に周囲よりも少なくとも20℃は高い。正確な温度は電解槽の動作条件に依存する。この第2のステッ

ブは水素ガス流中の水蒸気のかなりの部分を凝縮する。この凝縮された水は、フロントガラスのウォッシャ液を電解槽の反応剤供給源(feed)として作動させるときに存在するアルコールのかなりの量を吸収する。凝縮物は凝縮物コレクタ106において収集され、ドレインバルブ108を介して取り除かれる。

この時点においては、水素ガス流はなお水蒸気で飽和しているが、しかしこのときはより低温である。この飽和したガス流は次にゼオライトが充填されたガスドライヤ110へ通される。このドライヤは、水や、フロントガラスのウォッシャ液供給源を使用したときに存在するアルコールを吸収する。水素ガス流の中に存在する酸素混入物は次に触媒再結合器すなわち酸素エリミネータ112の中で除去して、水に還元する。水素ガス流の最終的な浄化は、ポリッシングドライヤ114中の第2のゼオライト吸収ベッドにおいて行われる。ポリッシングドライヤは酸素エリミネータ112によって発生する微量の水を取り除く。

図3の水素ガス処理システムは、比較的短い間の作動(short term operation)用に設計されている。例えば160,000km(100,000マイル)のより長い作動は、当該分野で知られている別の水除去方法が利用される。満足すべき金属水酸化物水素貯蔵ユニットは、コロラド州、リトルトン(Littleton, Colorado)のハイドロジェン コンサルタンツ(Hydrogen Consultants)から入手可能である。こうしたユニットは30リットルの水素を貯蔵することができる。この水素は7.0~14.0kg/cm<sup>2</sup>(100~200psig)の水素ガスを用いて再充填して、2.1~3.2kg/cm<sup>2</sup>(30~45psig)で供給可能である。

前述したように、一般的な自動車ガス排出物の空気流中に比較的少量の水素を導入すると、触媒材料の前面32(図5を参照のこと)の大部分をほぼ自然加熱する。コンバータの前面32に沿ったこの加熱は偶発的なものである。なぜなら、局所加熱を行うのに最も効率のよい場所は、触媒のモノリス30の上流の前面32に沿ったところか、あるいはそれに近接したところだということがわかっているからである。実際、モノリス30が、この発明で用いたときにゆっくりと加熱される材料から形成されている場合、前面32はより反応性の強い触媒材料を有しており、全体の触媒コンバータを励起まで一段と急速に加熱する。

さらに、触媒のモノリス30が存在する状態で水素を自然発火させることによ

って供給される熱は、反応の生成物として少量の水しか発生しない。これは触媒コンバータの性能を劣化させない。

図4、図5、図6に示されているようにこの発明に従って作られたシステム10は、空気及び水素の流れの好ましいパラメータを提供する。エンジンの寸法とチューニングパラメータに応じた空気の流量は、一般に40～250リットル/分(lpm)の範囲になる。理想的な範囲は、エンジンの寸法に応じて80～200 lpmである。これらの流量に対する水素の効率的な濃度は、1～28体積パーセントであり、好ましい範囲は5～18パーセントである。これもエンジンの寸法に依存する水素濃度の理想的な範囲は、8～15パーセントであることがわかった。例えば、触媒コンバータを横切る流量が150 lpmであるとき、この流量に対して水素濃度の理想的な範囲は12～13体積パーセントである。こうした条件においては、前面32における励起温度は約1秒で達成される。90 lpmと8.5～11体積パーセントの水素においては、励起は約2秒で達成される。

触媒における電力消費は水素の流量と濃度に応じて変化する。例えば、30～40 lpmの流量、及び10～11.5体積パーセントの水素濃度においては、モノリスを励起状態まで加熱するのに必要な電力は約1.5ワット時である。EHCユニットにおける同様の結果は、約10～15ワット時である。

この発明は-7℃以下の低い周囲温度条件での使用にも適している。使用する活性触媒成分に応じて、励起を達成するのに必要な時間は倍になるかもしれない。こうした条件においては、通常の周囲温度における結果を達成するために、小さな電気ヒータを追加することが好ましいかもしれない。この電気ヒータはEHCヒータよりもずっと小さく、約200ワットの電力しか必要としない。

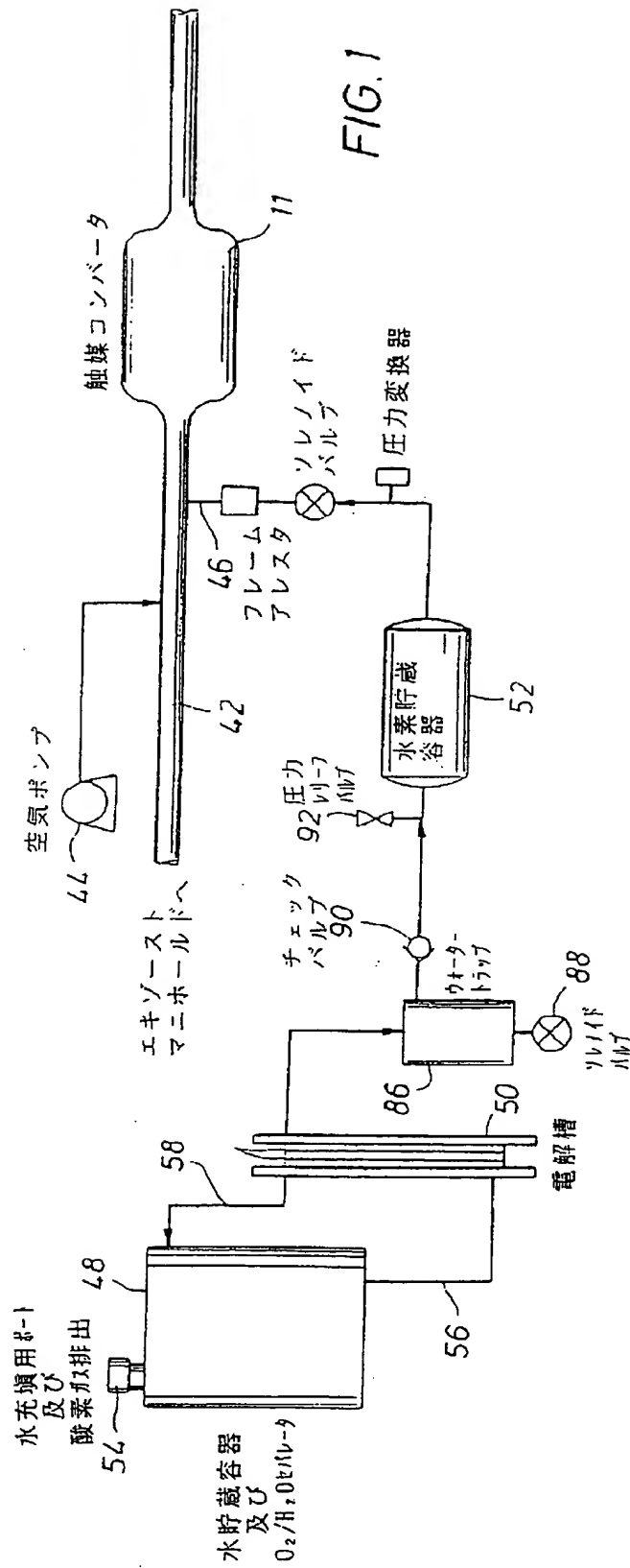
最後に、図7はこの発明の車載型の水素点火補助システムを示している。前述したように電解槽や任意の適当な手段などの水素供給源が水素貯蔵シリンダ52に充填を行う。イグニッション供給ライン120が水素ラインから分岐されて制御バルブ122へ接続されている。制御バルブ122はエンジンイグニッション124中への水素の供給を制御する。エンジンイグニッション124は内燃エンジン126に対する燃料、空気、及び電気部品を含んでいる。従って、水素は都合のよい任意の場所で供給でき、内燃エンジン126のシリンダ内へ注入できる

。例えば、加圧状態の水素を、すでに燃料／空気の混合物が存在するか（インレットサイクルのときに）あるいはエンジン燃料噴射システムなどの装置へいくまえに水素が空気と混合可能であるインテークマニホールドへ供給することができる。

図7のシステムは、始動の最初の数秒の間、ガソリンがエンジンへ導入されるまえに、内燃エンジン126を水素燃料噴射エンジンに変える。このようにして、触媒コンバータを励起までもっていくことができ、一方でエンジンは望ましくないエミッションを発生しない。従って、ガソリンが最終的にシステムへ噴射されるときには、触媒コンバータは効率的な動作温度にまで加熱されている。

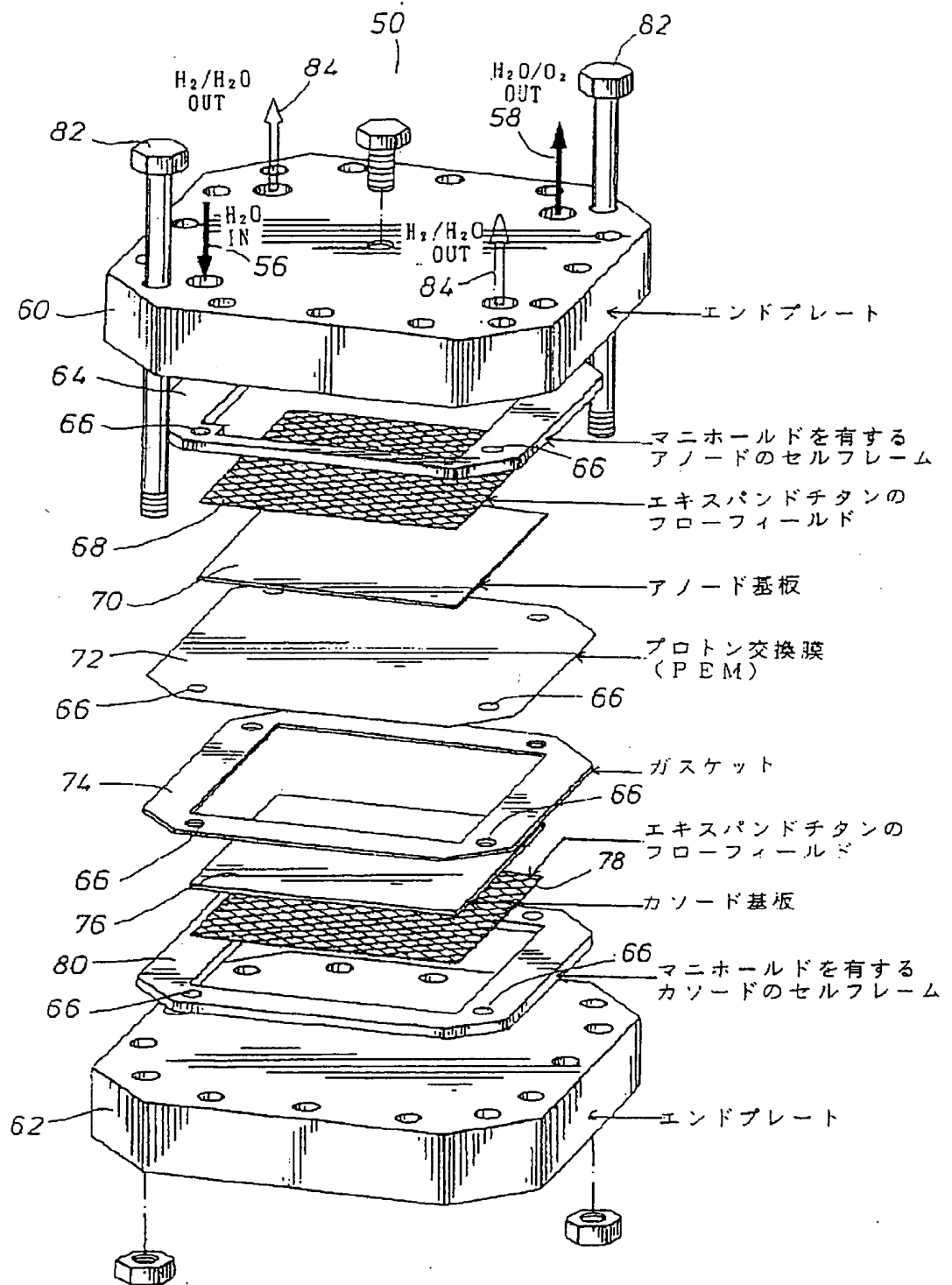
消費したガスは出力マニホールド128で収集され、エキゾーストライン42の中へ流れる。イグニッションコントロール130は、水素の導入を行うために制御バルブ122へ制御信号を送り、またエンジンイグニッション124へコールドスタート動作時の水素導入を調節する制御信号を送る。車載型の水素点火補助システムは触媒コンディショニングシステムがあってもなくても機能するが、こうしたシステムを有していた方が好ましい。なぜなら、それらのシステムは両方とも水素の発生と車載型貯蔵を用いるからである。

【図1】



【図2】

FIG. 2



【図3】

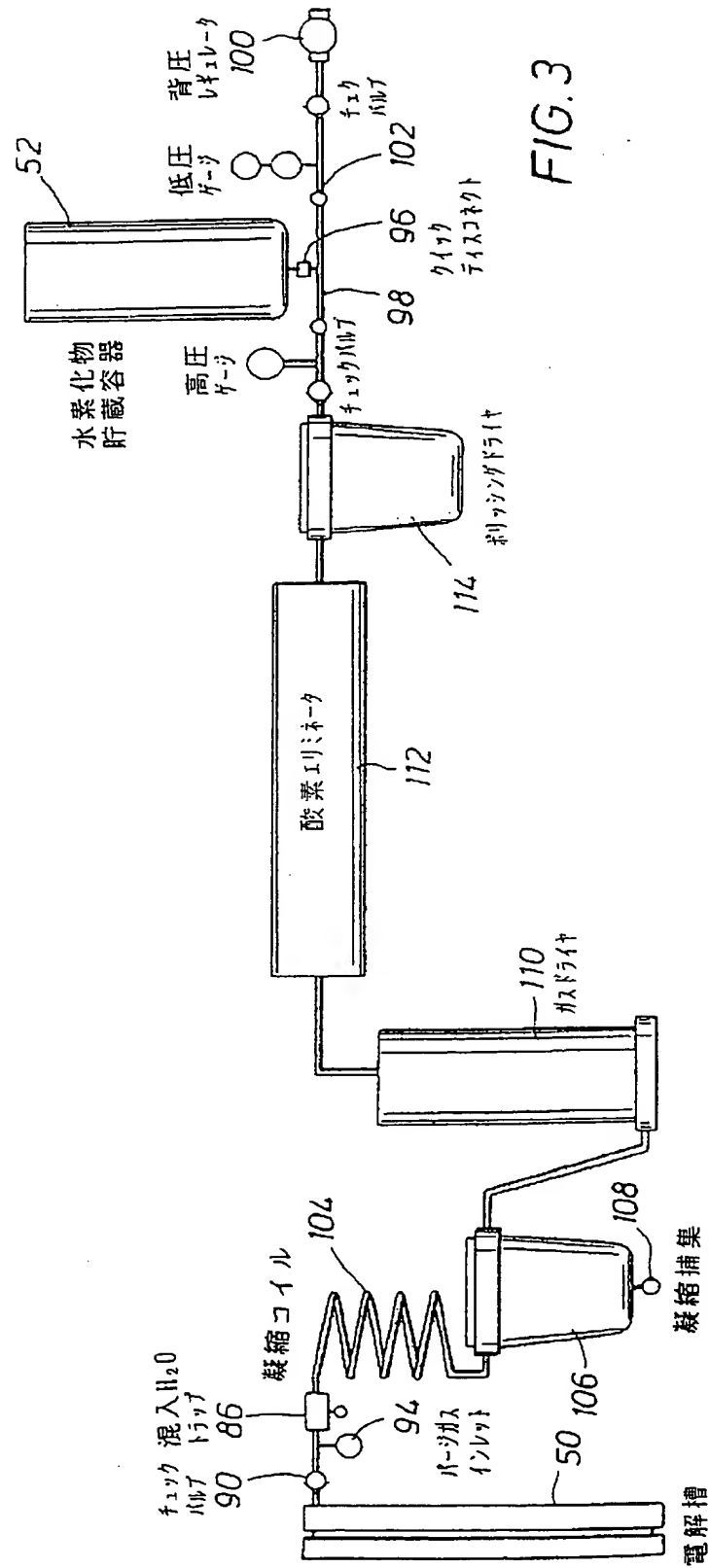


FIG. 3

【図4】

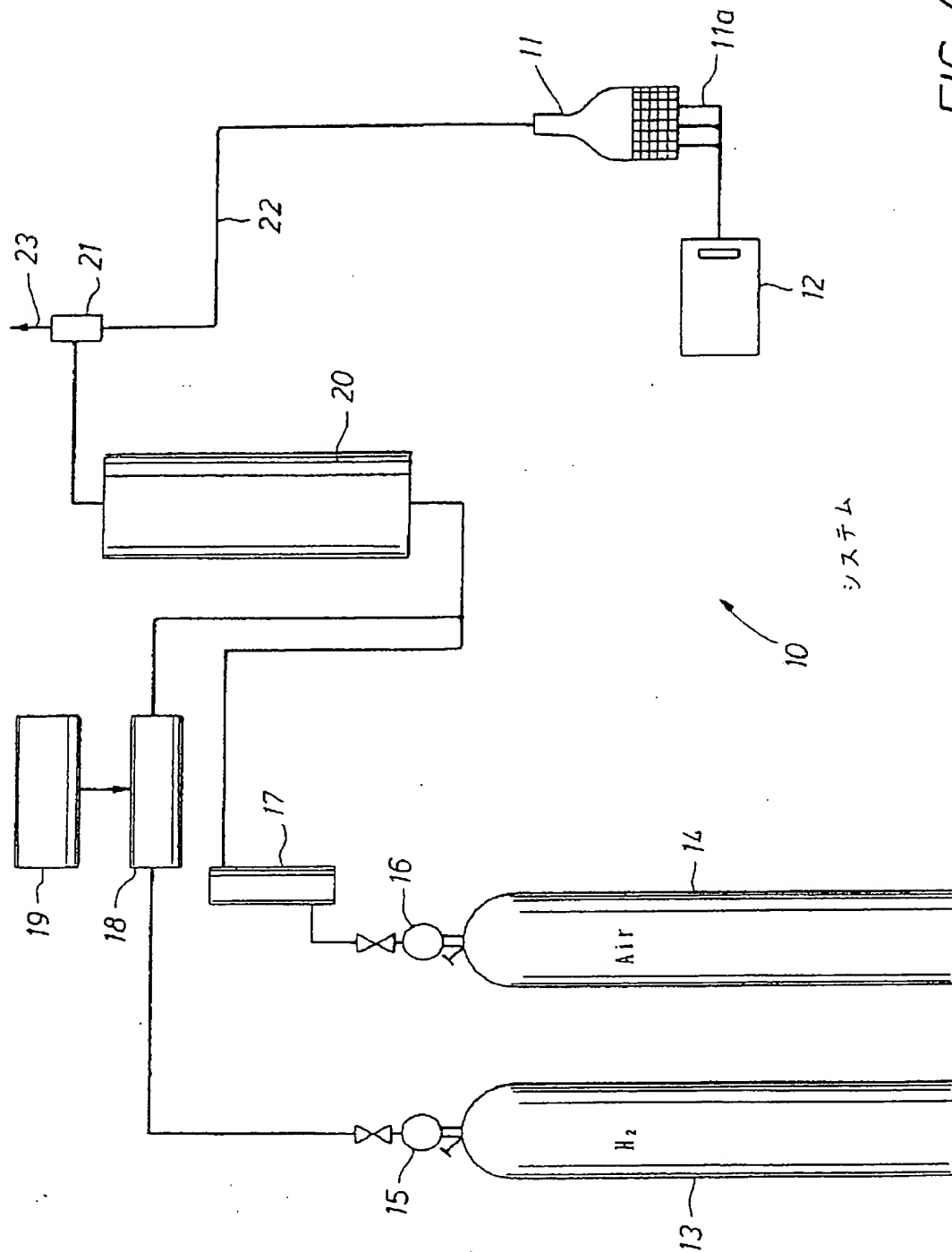


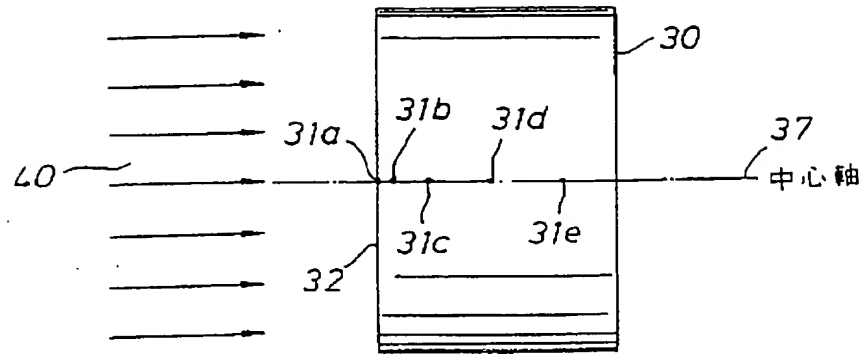
FIG. 4



【図5】

FIG. 5

流入する酸素  
及び水素の流れ



【図6】

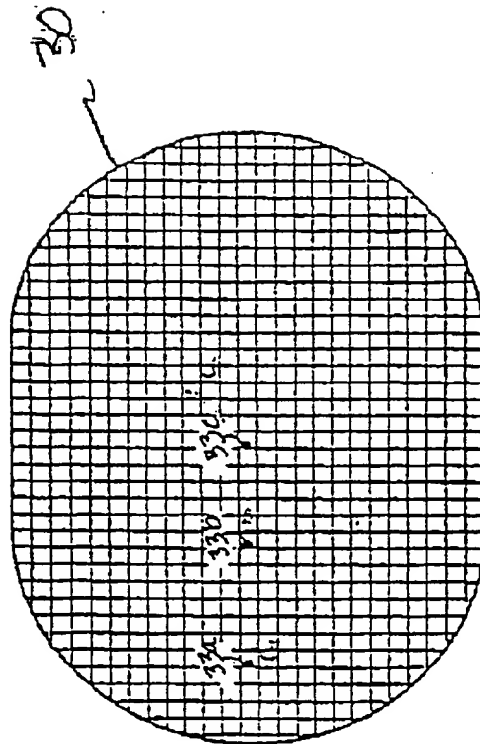


Fig 6

[図5]

FIG. 5B

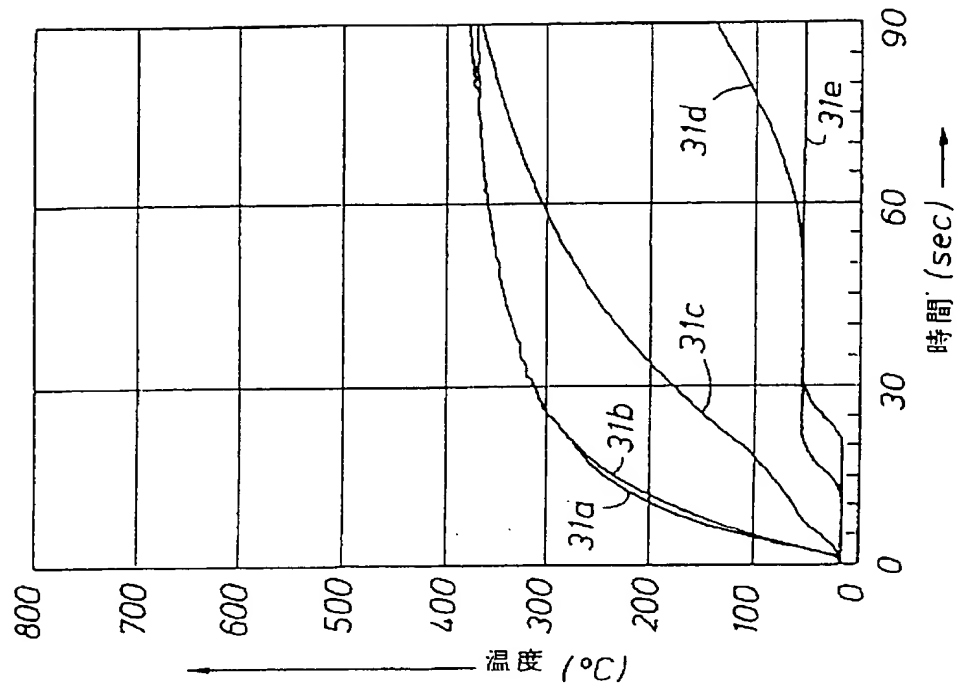
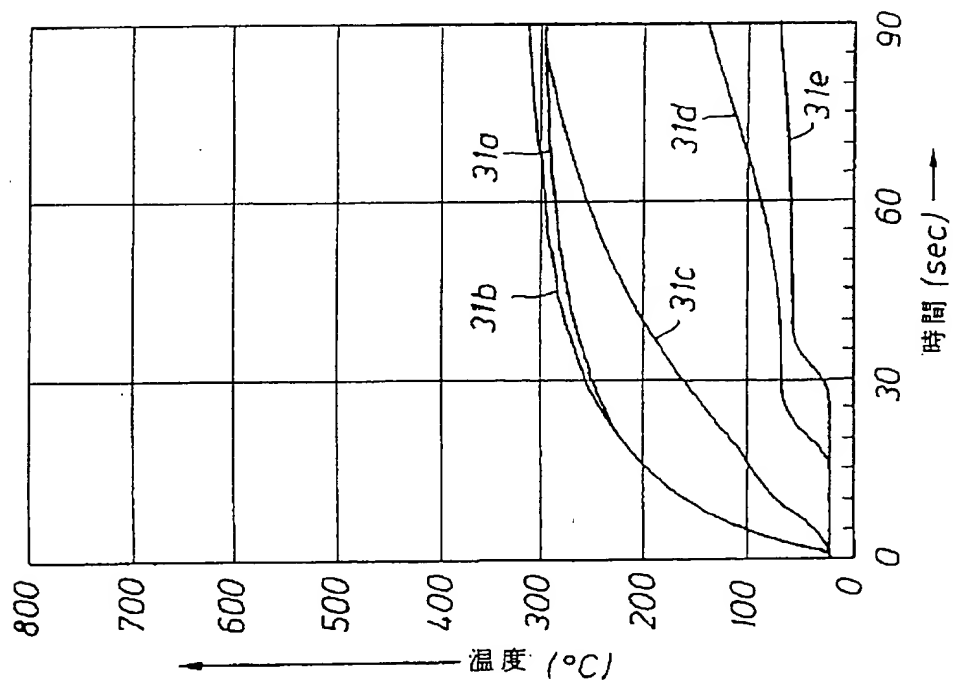


FIG. 5A



[図5]

FIG. 5D

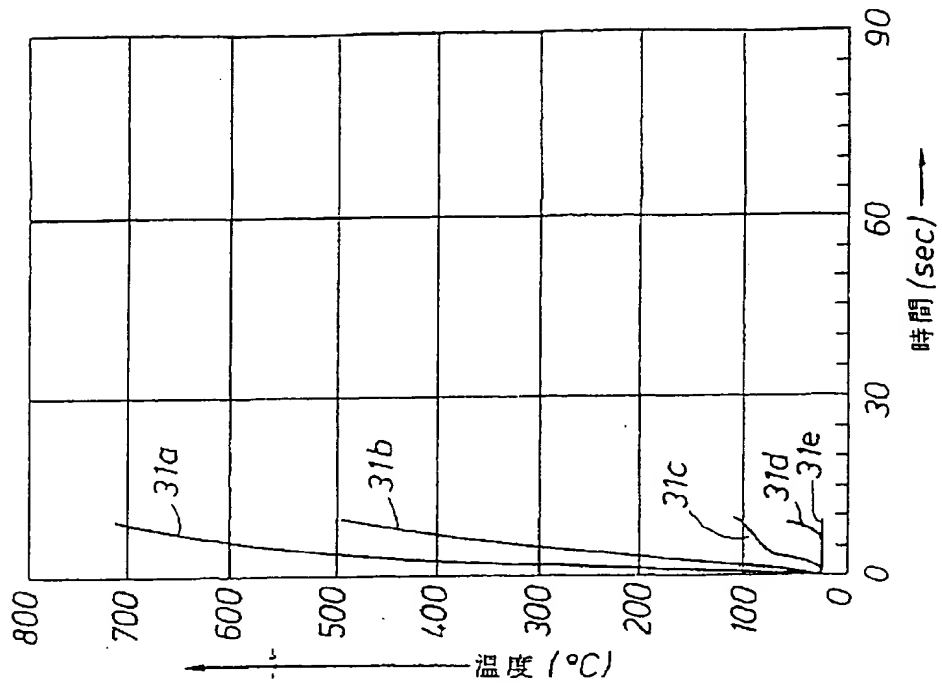
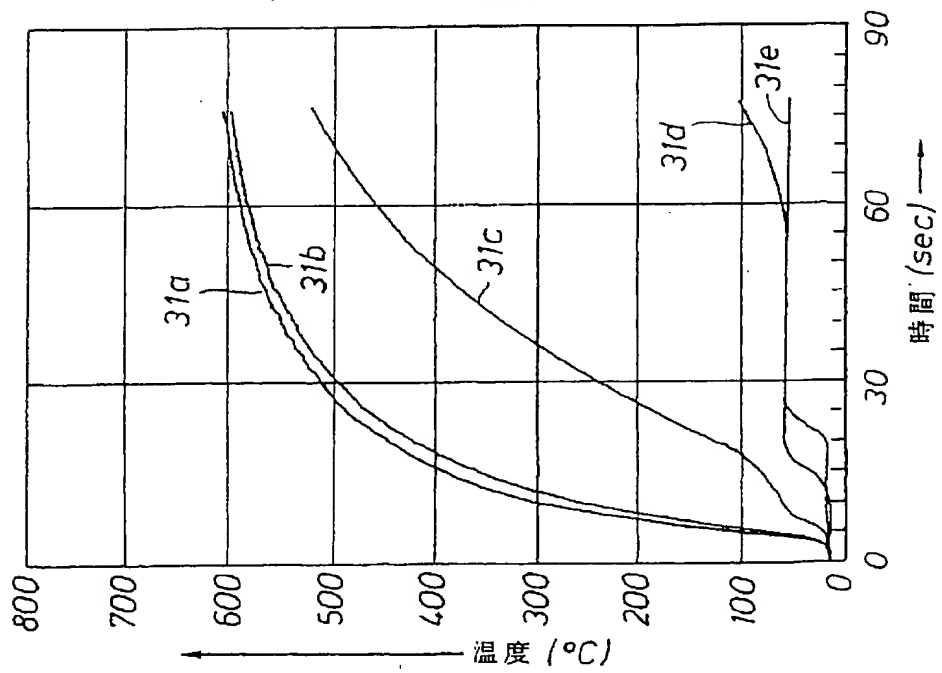


FIG. 5C



[図6]

FIG. 6B

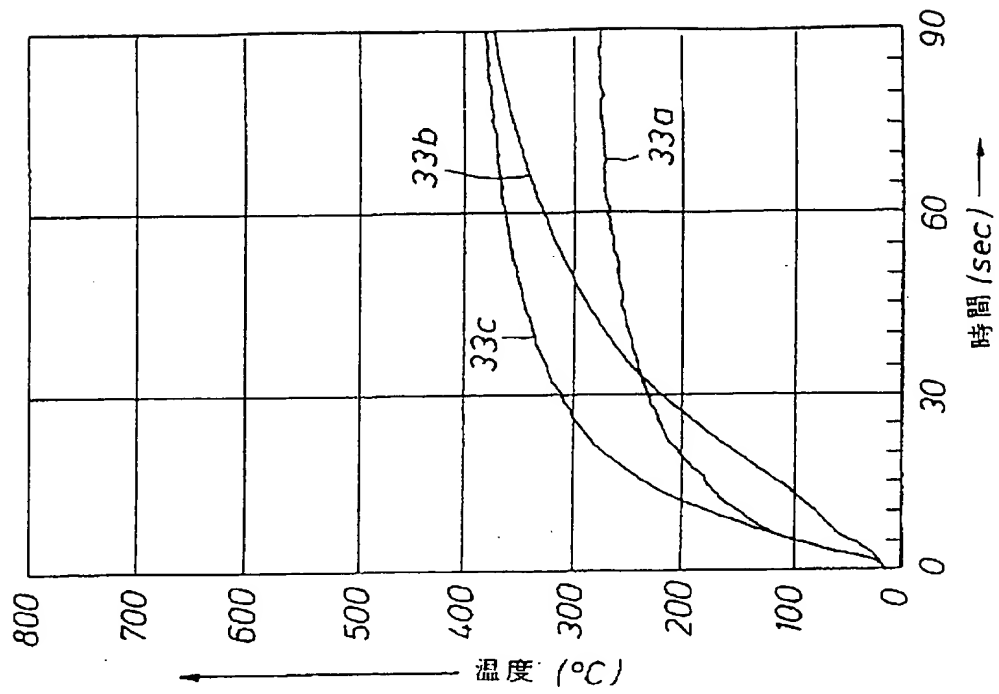
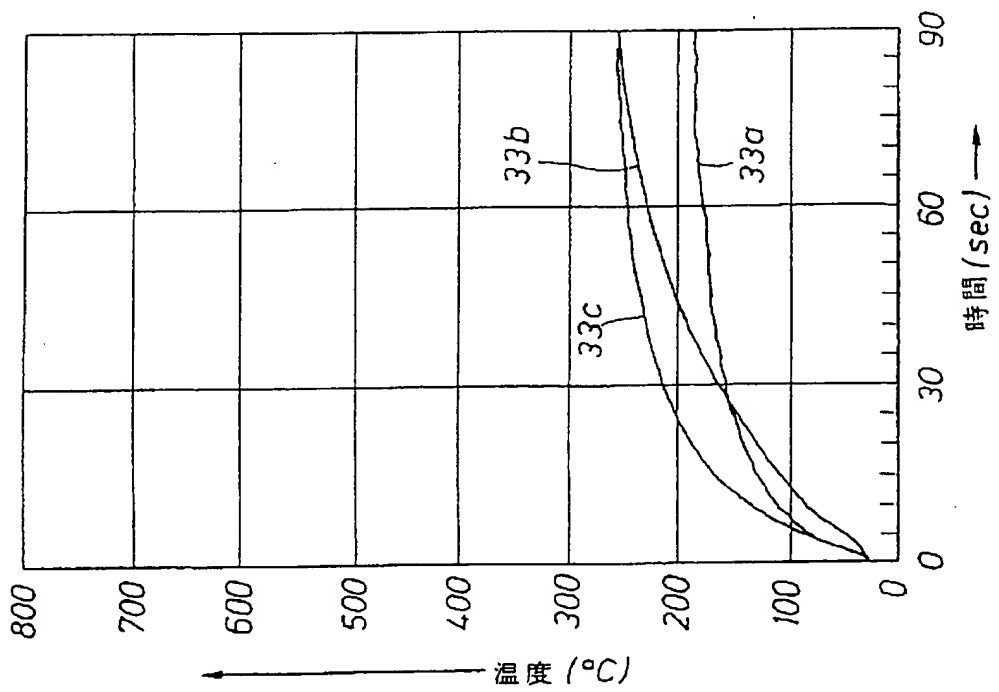


FIG. 6A



【図6】

FIG. 6D

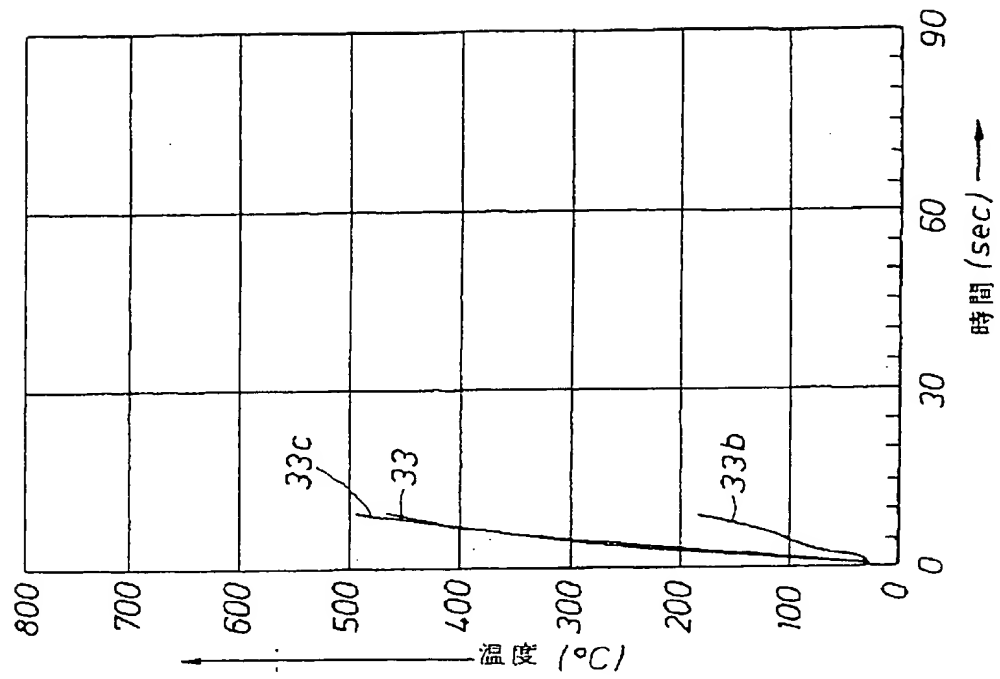
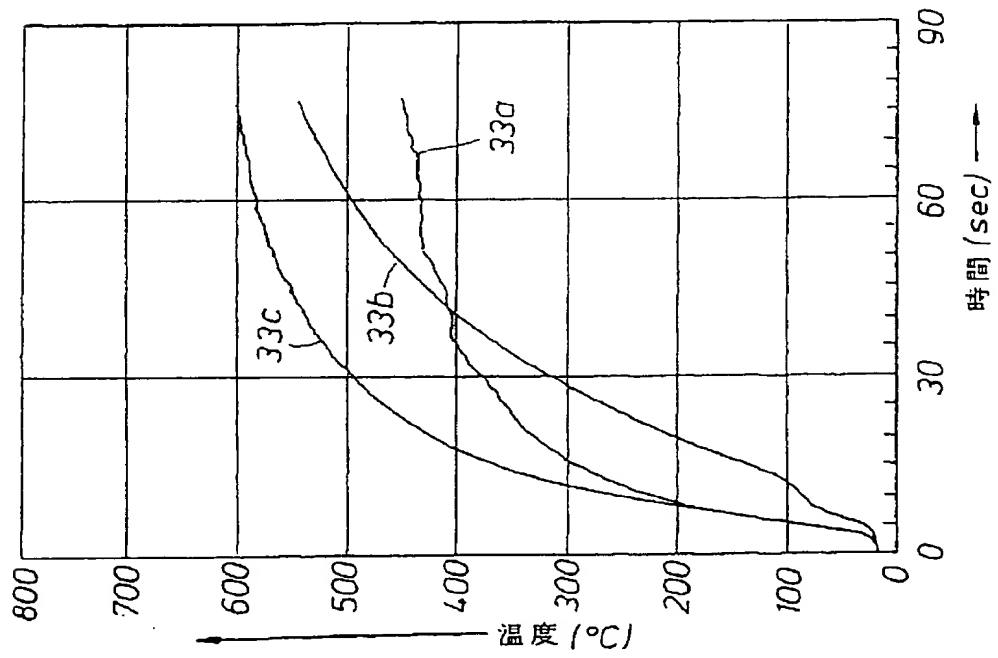
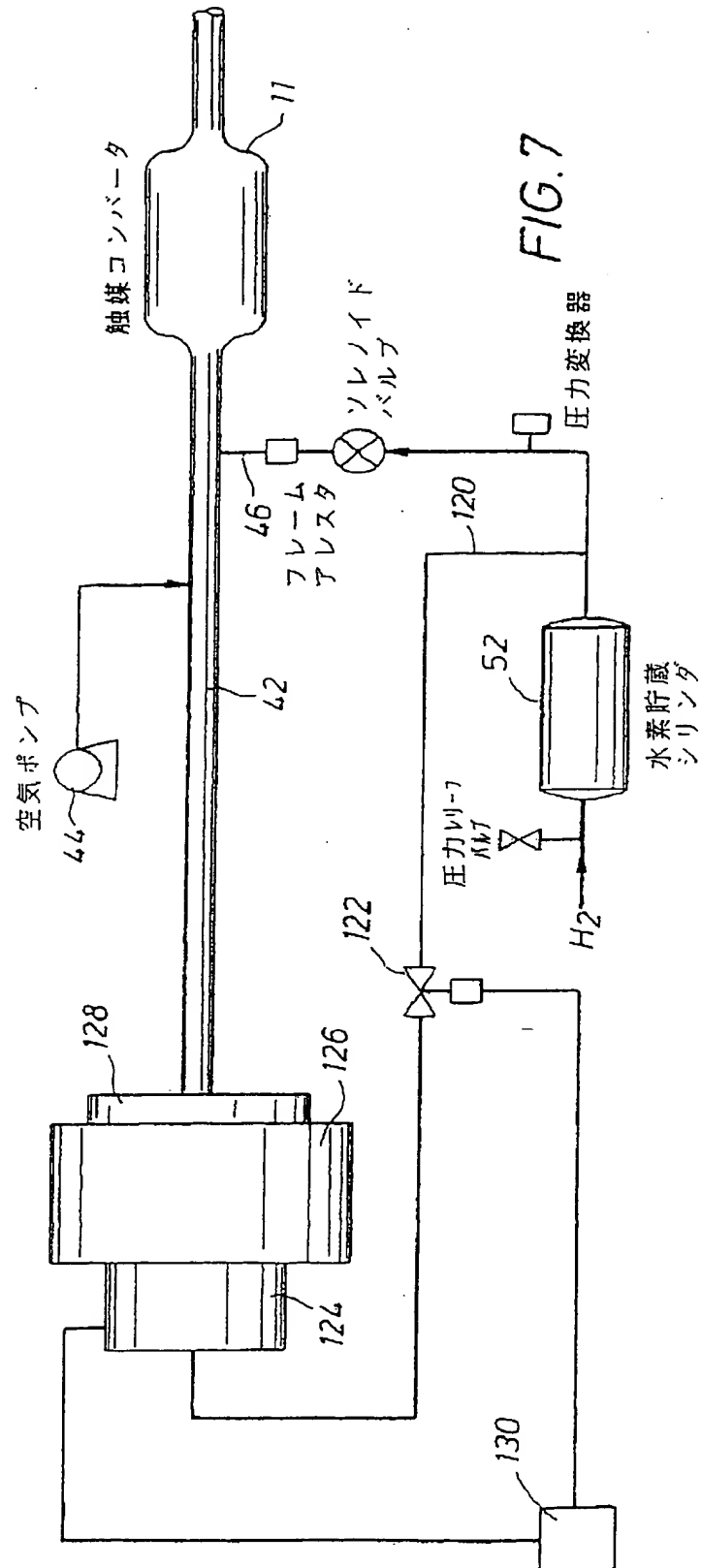


FIG. 6C



【图7】



【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年12月20日

【補正内容】

#### 請求の範囲

1. 反応性有機ガス又は一酸化炭素にさらされる触媒(11)を加熱する方法であって、ガス状の水素(52)と酸素(44)を触媒へ流路(46)を通じて導入して、触媒によって水素と酸素を自然発熱化合させて、冷えた状態から炭素含有化合物に対する励起温度まで触媒を加熱する段階を有し、水素及び酸素はまず混合チャンバ(20)の中でいっしょに混合され、次に、触媒(11)へ導入されて触媒を加熱し、その後、反応性有機ガス又は一酸化炭素が触媒へ導入される方法。

2. 反応性有機ガス又は一酸化炭素にさらされる触媒(11)を加熱する方法であって、ガス状の水素(52)と酸素(44)を触媒へ流路(46)を通じて導入して、触媒によって水素と酸素を自然発熱化合させて、冷えた状態から炭素含有化合物に対する励起温度まで触媒を加熱する段階を有し、水素及び酸素はまず混合チャンバ(20)の中でいっしょに混合されて水素の濃度が8～15%の範囲であるような混合物が形成され、次に、触媒(11)へ導入されて触媒を加熱し、その後、反応性有機ガス又は一酸化炭素が触媒へ導入される方法。

3. 反応性有機ガス又は一酸化炭素にさらされる触媒(11)を加熱する方法であって、ガス状の水素(52)と酸素(44)を触媒へ流路(46)を通じて導入して、触媒によって水素と酸素を自然発熱化合させて、冷えた状態から炭素含有化合物に対する励起温度まで触媒を加熱する段階を有し、水素及び酸素がまず計量され、次に、触媒(11)へ導入され、その後、反応性有機ガス又は一酸化炭素が触媒へ導入され、水素の濃度が8～15%の範囲である方法。

4. 触媒が触媒モノリス(30)を有し、このモノリス(30)はガスが中心軸に沿ってモノリス(30)と接触するように形成され、モノリスは上流面を有し、この上流面がより反応性を有する材料で形成されている請求項1～請求項3のいずれか1項記載の方法。

5. 水素が、電解槽（50）の中において水を電気分解し、その後この水素を水素貯蔵容器（52）の中に貯蔵することによって生成される請求項1～請求項4のいずれか1項記載の方法。

6. 水素が、水素吸蔵合金を利用した金属水素化物として水素貯蔵容器（52）の中に貯蔵される請求項5記載の方法。

7. 触媒が、シリンダとシリンダへ燃料を供給する手段とを有する内燃エンジン（126）のエキゾーストシステムの中で使用される請求項1～請求項6のいずれか1項記載の方法。

8. 内燃エンジン（126）の始動の最初の数秒のあいだ、内燃エンジン（126）のシリンダへ水素を燃料として供給する手段と、その後シリンダへガソリンを導入する手段とが設けられている請求項7記載の方法。

9. エキゾーストライン（42）とエキゾーストライン中に設けられた触媒コンバータ（11）とを有する内燃エンジン（126）からのコールドスタートエミッションを低減するための装置であって、

水素貯蔵容器（52）と、

導管と、

エキゾーストラインへ連結された空気（44）の供給源と、  
を有し、導管が水素貯蔵容器をエキゾーストライン（42）へ連結する流路（46）を形成して水素を触媒コンバータの中へ導くようになっており、内燃エンジンが燃料及び空気のインテークと、燃焼シリンダと、エキゾーストとを有し、水素貯蔵容器（52）とエンジンとの間には制御バルブ（122）を有する補助システムが設けられ、制御バルブが開いているときにエンジンへ水素を燃料として選択的に供給し、また制御バルブ（122）へ連結されたイグニッションコントロール（130）が設けられ、エンジンの始動のときに予め決められた時間

だけ制御バルブを開くようになっている装置。

10. 触媒コンバータ（11）が第1の触媒材料から形成されているモノリス（30）を有し、このモノリス（30）がインレット面とこのインレット面の上に設けられた層（32）とを有し、層（32）は水素と酸素が存在するときに第



1の触媒材料よりもより急速に加熱する第2の触媒材料から形成されている請求項9記載の装置。

11. 燃料及び空気のインテークと、燃焼チャンバと、触媒コンバータ(11)を有するエキゾースト(42)とを有する内燃エンジン(126)に対する補助システムであって、

水素貯蔵容器(52)を有するとともに、この水素貯蔵容器(52)とエンジン(126)との間に設けられた制御バルブ(122)と、この制御バルブ(122)へ連結された内燃エンジンイグニッションコントロール130とを有し、制御バルブ(122)はその制御バルブ(122)が開いているときに水素をエンジンへ選択的に供給し、イグニッションコントロール(130)はエンジン始動のときに予め決められた時間にわたって制御バルブを開き、触媒コンバータが炭素含有化合物に対する励起温度に達し、エンジンにガソリン燃料が導入されるまでは、エンジンが水素によって始動されるようになっているシステム。

12. 制御バルブ(122)がエンジンのインテークと連通している請求項11記載のシステム。

13. 第2の制御バルブが設けられており、この第2の制御バルブが水素貯蔵容器(52)からエキゾースト(42)へ延びる流路(46)の中に設けられており、さらに、第2の制御バルブを介して水素をエキゾーストまで導入して触媒コンバータを予備加熱する手段が設けられている請求項10又は請求項11記載の補助システム。

14. シリンダとこのシリンダへ燃料を供給する手段(124)とを有する内燃エンジン(126)であって、

エンジンからの反応性有機ガス又は一酸化炭素にさらされる触媒(11)を有するエキゾースト(42)と、ガス状の水素(52)と酸素(44)を触媒(11)へ流路(46)を通じて導入して触媒を冷えた状態から炭素含有化合物に対する励起温度まで加熱する手段とを有し、さらに、水素と酸素を混合するための混合チャンバ(20)が設けられており、また混合された水素と酸素を触媒(11)へ導入してから反応性有機ガス又は一酸化炭素を触媒へ導入するための手段

が設けられている内燃エンジン。

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No.  
PCT/US 95/12912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 F01N3/20 F02M25/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 F01N  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,41 03 668 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE) 13 August 1992	1-3,5,6, 8-10,16, 17,20,22
Y	see the whole document ---	7,11,13
Y	US,A,3 311 097 (MITTELSTAEDT) 28 March 1967	11
A	see column 1, line 15 - line 34 see column 3, line 37 - line 49; figure 1 ---	18,19
Y	US,A,3 779 014 (NOHIRA) 18 December 1973	7,13
A	see column 3, line 6 - line 56; figures 1,2 ---	1-3,6, 17,20
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  29 January 1996		Date of mailing of the international search report  07.02.1996
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, Fax (+ 31-70) 340-1016		Authorized officer  Friden, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 95/12912

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18 no. 249 (M-1604) ,12 May 1994 & JP,A,06 033748 (AISIN SEIKI CO LTD) 8 February 1994, see abstract	8-10,14, 15,17,22
A	---	1-4,6
A,P	DE,A,44 20 715 (MASCHINEN- UND ANLAGENBAU GRIMMA) 26 January 1995  see column 5, line 11 - column 7, line 60; figures 1-3	1-4,6, 9-11,14, 15,17,20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17 no. 144 (M-1386) ,23 March 1993 & JP,A,04 318214 (TOYOTA MOTOR CORP) 9 November 1992, see abstract	1,2,5,8, 9,16,17, 20,22
A	---	
A	DE,A,22 46 218 (VOLKSWAGENWERK AG) 28 March 1974	
A	---	
A	US,A,4 763 610 (THOMAS) 16 August 1988	
A	---	
A	FR,A,2 387 357 (TALENTI) 10 November 1978	
A	---	
A	US,A,4 332 219 (GONZALEZ) 1 June 1982	
	-----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 95/12912

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4103668	13-08-92	NONE	
US-A-3311097	28-03-67	NONE	
US-A-3779014	18-12-73	NONE	
DE-A-4420715	26-01-95	WO-A- 9503480	02-02-95
DE-A-2246218	28-03-74	NONE	
US-A-4763610	16-08-88	AU-B- 5306686 CA-A- 1272647 EP-A, B 0207122 WO-A- 8604117	29-07-86 14-08-90 07-01-87 17-07-86
FR-A-2387357	10-11-78	CA-A- 1071950 CH-A- 629569 DE-A- 2816115 GB-A- 1554140 JP-A- 53134793	19-02-80 30-04-82 02-11-78 17-10-79 24-11-78
US-A-4332219	01-06-82	US-A- 4450060	22-05-84

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG),  
AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, C  
H, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB  
, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, M  
N, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU  
, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT,  
UA, UG, US, UZ, VN